UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS TELLUR.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(II. SEKTION)

DER

KÖNIGL. BAYR. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

LUDWIG STAUDENMAIER
AUS KRUMBACH.

HAMBURG UND LEIPZIG,
LEOPOLD VOSS.
1895.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Bekanntlich wurde von Retgers in neuerer Zeit die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefelgruppe bestritten und eine Anzahl von Gründen angeführt, die es wahrscheinlich machen sollten, dafs dasselbe im periodischen System hinter das Jod in die Gruppe der Platinmetalle einzureihen sei. Dieser Ansicht trat Muthmann entgegen, und es wurde von ihm die bisher geltende Anschauung verteidigt. Von Retgers wurde hauptsächlich hervorgehoben, dafs kein einziger Isomorphiefall von Tellurverbindungen mit Schwefel- oder Selenverbindungen bekannt sei. Da jedoch das Gebiet des Tellurs noch viel zu wenig erforscht ist, um diese Frage mit einiger Wahrscheinlichkeit entscheiden zu können, so wurde von Muthmann eine krystallographische Untersuchung der tellursauren Salze in Aussicht gestellt. Die Darstellung derselben in einer für die genannte Untersuchung geeigneten Form wurde mir übertragen.

Eine Anzahl von Versuchen zeigte mir zunächst, dafs dieselben sehr ungünstige Eigenschaften besitzen, denn die meisten sind in Wasser fast unlöslich und die zum Teil löslichen Alkalisalze haben auch beim langsamen Eindunsten über Schwefelsäure eine besondere Neigung, sich in Öltropfen statt in Krystallen auszuscheiden. Aufserst mifslich und hemmend wirkte dabei ferner der Umstand, dafs die Tellursäure bisher ein sehr kostbares und schwer zugängliches Präparat war. Sollte darum die Untersuchung mit Erfolg durchgeführt werden können, so mufste vor allem eine Methode geschaffen werden, nach welcher die Tellursäure rasch und einfach gewonnen werden kann.

Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Tellursäure.

Methoden zur Darstellung der Tellursäure wurden von Berzelius,[1] Oppenheim[2] und Becker angegeben. Weitaus die beste

[1] Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tellurdioxyd in überschüssigem Ätzkali.

[2] Schmelzen von Tellurdioxyd mit chlorsaurem Kali und Ätzkali. *Journ. pr. Chem.* **71**, 266.

ist die von Becker,[1] nach welcher zu einer Lösung von Tellur in überschüssiger Salpetersäure (Tellurdioxyd) Bleisuperoxyd gegeben wird. Die Oxydation geht hier ziemlich rasch vor sich, doch wirkt der Umstand sehr mifslich, dafs das bei der Reaktion gebildete Bleinitrat nur schwierig zu entfernen ist. Aufserdem läfst sich, da das Blei mit Schwefelsäure ausgefällt wird, ein Gehalt der Tellursäure an Schwefelsäure kaum vermeiden. Ich wandte deshalb diese Methode nicht an. Nach Thomsen[2] gewinnt man freie Selensäure durch Einwirkung von Brom auf selenigsaures Silber. Die Reaktion erfolgt bei Gegenwart von Wasser nach der Gleichung:

$$Ag_2SeO_3 + 2\,Br + H_2O = H_2SeO_4 + 2\,AgBr.$$

Diese Methode läfst sich nun auch beim Tellur in analoger Weise mit dem gleichen Erfolge anwenden. Da jedoch die erforderliche Zurückgewinnung des Silbers das Verfahren ebenfalls zu einem umständlichen macht, verliefs ich dasselbe wieder.

Nachdem sich gezeigt hatte, dafs die in Wasser leicht lösliche Tellursäure durch Zusatz von viel Salpetersäure sich sofort als ein schwerer, schön krystallinischer Niederschlag ausscheiden läfst, suchte ich ein Oxydationsmittel zu finden, das selber, sowie dessen bei dieser Gelegenheit entstehende Reduktionsprodukte in Salpetersäure löslich sind, so dafs vermittelst Salpetersäure eine einfache Trennung erfolgen könnte. Das von Becker angewandte Bleisuperoxyd ist hierbei nicht brauchbar, weil Bleinitrat gleichfalls in starker Salpetersäure schwer löslich ist, mithin mit der Tellursäure ausfällt. Den gestellten Anforderungen vollkommen entsprechend erwies sich aber freie Chromsäure. Die Methode besteht in folgendem:

Das Tellur wird in überschüssige, verdünnte Salpetersäure eingetragen, in der es sich unter heftiger Reaktion löst, und zu dem dabei entstandenen Dioxyd etwas mehr als die berechnete Menge Chromsäure zugegeben. Die Weiteroxydation erfolgt momentan, auch wenn sich vorher Tellurdioxyd ausgeschieden haben sollte. Wird nun durch Eindampfen auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure stark konzentriert, so scheidet sich die Tellursäure als eine vollkommen zusammenhängende, grobkrystallinische Scheibe fast vollständig ab. Da jedoch die letzten Mengen derselben aus der dicken Flüssigkeit nur langsam auskrystallisieren, so empfiehlt es sich, die Mutterlauge abzugiefsen und noch längere Zeit stehen zu lassen.

---

[1] *Lieb. Ann.* **180**, 258.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 1533.

Die durch Chromnitrat und überschüssige Chromsäure gefärbte Krystallmasse wird mit etwas Salpetersäure abgespült und in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst. Zur Reduktion der überschüssigen Chromsäure fügt man einige Tropfen Alkohol zu und fällt dann durch viel Salpetersäure wieder aus. Wird die Operation nach dem Dekantieren zweimal wiederholt, so erhält man ein rein weifses, von Chromnitrat vollständig freies Präparat, das nur noch auf dem Wasserbade zu trocknen ist. War das Tellur rein, so ist die erhaltene Tellursäure sofort ebenfalls rein. Um auch noch die geringen in Lösung gebliebenen Mengen von Tellursäure zu gewinnen, wird die zum Ausfällen verwendete Salpetersäure auf dem Wasserbade wieder konzentriert, so dafs hierbei ein bemerkenswerter Verlust an Tellur nicht stattfindet. Da die Chromsäure nur den Übergang von TeO_2 in TeO_3 bewirkt, so ist der Verbrauch derselben gering.

Eigenschaften der Tellursäure.

Oppenheim schreibt über die Krystalle der Tellursäure: „Da sie in Wasser leicht löslich sind, wurden die Flächen auch beim vorsichtigen Manipulieren zu matt, um eine Messung der Krystalle zuzulassen.“ Dieses ist nicht richtig. Der Grund dieser Angabe dürfte wohl der sein, dafs Oppenheim's Tellursäure schwefelsäurehaltig war. Die Flächen der Krystalle bewahren an der Luft ihren Glanz vollkommen und auch in gepulvertem Zustande ist die Säure nicht hygroskopisch. Sie krystallisiert sehr leicht, so dafs sich sehr grofse Krystalle erhalten lassen. Sie wurden bisher für monoklin gehalten, nach einer vorläufigen Untersuchung von Herrn Prof. Muthmann dürften sie jedoch wohl dem trigonalen Systeme angehören.

Aufser dieser Form, die man bei gewöhnlicher Temperatur aus rein wässeriger Lösung immer erhält, existiert aber noch eine zweite, bisher unbekannte, reguläre Modifikation. Retgers hat übrigens dieselbe schon beobachtet, sie jedoch für Tellurdioxyd gehalten. Er schreibt darüber:[1] „Die Tellursäure des Handels enthält gewöhnlich eine reichliche Beimischung von Tellurigsäureanhydrid (TeO_2), was sich sofort an den schönen regulären (isotropen) Krystallen des letzteren (Oktaëder, Würfel und flächenreichere Kombinationen) erkennen läfst, während die Tellursäure selbst ($H_2TeO_4 + 2\,aq$), stark doppelbrechende monokline Säulchen bildet.“ Dagegen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 70 Anmerk.

ist zu bemerken, dafs Tellurdioxyd wahrscheinlich nicht regulär, sondern tetragonal krystallisiert und in Wasser so ziemlich unlöslich ist, so dafs sich beim Auflösen von trockener, Tellurdioxyd enthaltender Tellursäure jedenfalls keine Krystalle desselben erhalten lassen. Löst man ein reguläres Kryställchen auf dem Objektträger und dampft wieder ein, so läfst sich leicht die gewöhnliche Modifikation ausschliefslich oder mit der regulären vermischt erhalten. Fällt man eine heifse, wässerige Lösung von reiner Tellursäure mit Salpetersäure, so bilden sich namentlich sehr schön an den Seitenwänden des Becherglases neben der weitaus vorherrschenden gewöhnlichen Modifikation zierliche reguläre Kryställchen, die täuschend denen des Bleinitrats gleichen. Mischt man vor dem Ausfällen der Lösung Chromsäure bei, so sind merkwürdigerweise die regulären Krystalle einheitlich schön gelb gefärbt. Sie besitzen, wie später sich ergeben wird, gleichfalls die Zusammensetzung $H_2TeO_4 + 2H_2O$. Die Tellursäure ist also dimorph.

Endlich existiert noch ein bisher ebenfalls unbekanntes Hydrat von der Zusammensetzung $H_2TeO_4 + 6H_2O$, das nur bei niederer Temperatur (etwa 0°) zu erhalten ist. Es krystallisiert ganz besonders gut, so dafs man es leicht in grofsen, wasserklaren Krystallen erhalten kann, die sehr denen des Monokaliumphosphats gleichen. Nimmt man dieselben jedoch aus der Mutterlauge und trocknet sie zwischen Filtrierpapier, so genügt die Erwärmung durch die Hand, um einen rasch fortschreitenden Zerfall einzuleiten, wobei sie unter Beibehaltung ihrer allgemeinen Form in ein sehr feines Aggregat der gewöhnlichen Tellursäure übergehen. Vermeidet man jede Berührung und läfst im Exsiccator über Phosphorpentoxyd trocknen, so bleiben sie manchmal selbst im Vakuum und bei Zimmertemperatur tagelang vollkommen klar. Herr Prof. Muthmann konnte bei niedriger Temperatur eine krystallographische Untersuchung der Krystalle ausführen. Ich will hier nur bemerken, dafs sie dem tetragonalen Systeme angehören.

Über ein einfaches Verfahren zur Gewinnung reiner Tellurpräparate aus ungarischem Rohtellur.

Nachdem die vorzüglichen Eigenschaften der Tellursäure erkannt waren, schien der Versuch angezeigt, dieselbe zum Ausgangspunkte der Darstellung absolut reiner Tellurpräparate aus ungarischem Rohtellur zu machen. Das von mir benutzte, direkt aus Schemnitz (Selmeczbánya) bezogene Rohtellur war als 40%ig bezeichnet

und offenbar noch nach der älteren Methode durch Fällen mit Zink gewonnen worden. Es wurde schon öfters darauf hingewiesen, dafs Zink nicht empfehlenswert ist, weil dabei die meisten Metalle mit dem Tellur ausgefällt werden. Nach Přivoznik[1] soll nunmehr thatsächlich die Anwendung von schwefliger Säure beabsichtigt sein. Nach zahlreichen Bemühungen gelang es mir auch hier, das Verfahren zu einem äufserst einfachen zu gestalten. Es ist folgendes:[2]

Das 40%ige käufliche Rohtellur wird fein zerrieben und allmählich in die eben erforderliche Menge verdünnter Salpetersäure eingetragen. Nach beendigter Oxydation wird bis zur vollständigen Verjagung des Chlors mit starker Salzsäure eingedampft und die salzsaure Lösung schliefslich abfiltriert. Das mit Wasser mäfsig verdünnte[3] Filtrat wird mit schwefliger Säure gesättigt und dadurch das Tellur wieder vollständig ausgefällt. Es beträgt an Gewicht etwas mehr als die Hälfte des Rohtellurs und enthält noch eine ganze Reihe von Verunreinigungen, namentlich Blei, Antimon, Kupfer, Wismut. Auf Selen habe ich nicht geprüft, denn es kommt als Verunreinigung nicht weiter in Betracht, da es durch wiederholtes Ausfällen der Tellursäure mit Salpetersäure jedenfalls mit dem Chromnitrat entfernt wird. Nach dem Auswaschen mit heifser Salzsäure und heifsem Wasser (durch Dekantieren) wird nunmehr in überschüssiger, verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Chromsäure oxydiert und die Tellursäure in der früher angegebenen Weise weiter behandelt. Die schliefslich noch vorhandenen sehr geringen Verunreinigungen werden durch Krystallisieren leicht entfernt. Wenn nun in neuester Zeit thatsächlich in Ungarn selbst, statt mit Zink, mit schwefliger Säure gefällt wird, so ist klar, dafs dieses Rohtellur direkt mit Salpetersäure und Chromsäure behandelt werden kann. Zur Wiedergewinnung des Tellurs aus Rückständen werden dieselben nach eventuell vorhergegangener Oxydation mit Salpetersäure in Salzsäure gelöst, worauf das Tellur mit schwefliger Säure gefällt und direkt in Tellursäure übergeführt wird. Da die Tellursäure durch einfaches Erhitzen quantitativ ins Dioxyd übergeht und aus den freien Säuren sich auf die einfachste Weise die Salze gewinnen lassen, durch Reduktion mit schwefliger Säure,[4] eventuell

---

[1] *Über das Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden*, von E. Přivoznik. Wien 1893.

[2] Vergl. Brauner, *Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien* (1889) **98**, 2b, 459.

[3] Vergl. Přivoznik, l. c. S. 24.

[4] Vergl. Brauner, l. c. S. 474.

mit Wasserstoff aber absolut reines Tellur erhalten wird, so ist klar, dafs die Tellursäure, die wegen ihrer wohldefinierten Krystallform immer mit Sicherheit erkannt werden kann, den geeignetsten Ausgangspunkt für alle reinen Tellurpräparate bildet, und dafs das Gebiet des Tellurs wegen des ebenso ergiebigen als billigen und sicheren Verfahrens nunmehr wesentlich leichter zugänglich ist.

Über das Atomgewicht des Tellurs.

Das Atomgewicht des Tellurs war bereits wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchung. Mit der Ermittelung desselben beschäftigten sich Berzelius, v. Hauer,[1] Wills[2] und namentlich Brauner. Während die drei erstgenannten Forscher zu einer um 128 liegenden Zahl gelangten, fand Brauner im Jahre 1883[3] eine niedrigere, nämlich ungefähr 125. Das weitere Resultat einer sechsjährigen mühevollen und kostspieligen Untersuchung[4] war jedoch die Erkenntnis, dafs die meisten bisher zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes angewandten Methoden nicht genügend einwurfsfrei sind und dafs die beiden einzigen zuverlässigen (Brombestimmung in $TeBr_4$ und Tellurbestimmung in TeO_2) zu 127.6 bezw. 127.5 führen. Da aber diese Zahl offenbar nicht mit den Forderungen des periodischen Gesetzes im Einklange steht, so suchte Brauner dieselbe durch die Annahme zu erklären, dafs dem Tellur fremde, bisher unbekannte Elemente beigemengt seien, deren Trennung von demselben einstweilen nicht möglich ist. Diese Ansicht wurde von ihm auch experimentell gestützt und eines derselben (Mendelejeff's Dwitellur) bereits mit dem Namen „Austriacum" belegt. An einer später näher zu besprechenden Stelle schreibt er: „. . . aus dem Verlaufe der Fraktionierung mit Ammoniak folgt, dafs dem Tellur mindestens zwei Körper beigemengt sind, da sich sonst an einem Ende der Reihe kleinere Zahlen hätten ergeben müssen." In neuester Zeit[5] wird von ihm die Gegenwart von Argon im Tellur vermutet. Unabhängig von Brauner hat zu gleicher Zeit Grünwald[6] aus den Spektren des Antimons, Kupfers und Tellurs

[1] *Journ. pr. Chem.* (1858) **73**, 98.
[2] *Journ. chem. Soc.* (1879), 704—713.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) **16**, 3055 R.
[4] *Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien* (1889) **98**, 2b, 456.
[5] Vergl. *Chem. Ztg.* (1895), 33, 755.
[6] *Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien* (1889) **98**, 2b, 785.

ebenfalls die Gegenwart des Dwitellurs in diesen Elementen abgeleitet.

Alle bisherigen Atomgewichtsbestimmungen gründen sich auf Analysen und Synthesen von Verbindungen des vierwertigen Tellurs. Auffallenderweise erwähnt Brauner nicht, dafs Antimon sich in reichlicher Menge im ungarischen Rohtellur findet, obwohl es kaum zweifelhaft ist, dafs gerade dieses am schwierigsten vom vierwertigen Tellur zu trennen ist. Antimonsäure kann bei meinem im vorhergehenden beschriebenen Verfahren als Verunreinigung der Tellursäure überhaupt nicht in Betracht kommen. Weitere Vorzüge der Tellursäure schienen darin zu bestehen, dafs sie geeignet ist, sich in mehreren Abstufungen zerlegen zu lassen, so dafs dadurch die Resultate an einer und derselben Substanz mehrfach durcheinander kontrolliert werden könnten. Da sie die Zusammensetzung $H_2TeO_4 + 2H_2O$ besitzt, so konnte man vielleicht durch schwaches Erhitzen zu H_2TeO_4 gelangen, welches bei stärkerem Erhitzen in TeO_3, eine äufserst indifferente Substanz, übergehen sollte. Unter Rotglut bildet sich TeO_2, und letzteres konnte möglicherweise im Wasserstoffstrome bei niedriger Temperatur unter Aufbietung längerer Zeit zu Tellur reduziert werden, ohne dafs sich Tellurwasserstoff bildet oder Tellur verflüchtigt. Als Verbindung des sechswertigen Tellurs schien somit die nunmehr so leicht zugängliche Tellursäure ganz neue Gesichtspunkte zu eröffnen, und diese Beweggründe mögen darum auch als Entschuldigung gelten, dafs ich mit der Atomgewichtsbestimmung des Tellurs ein Gebiet betrat, auf welchem bereits ein anderer Forscher seit einer Reihe von Jahren beschäftigt ist.

Brauner's Untersuchungen haben gezeigt, welch aufserordentliche Schwierigkeiten der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes entgegenstehen, da es fast nie gelingt, konstante Resultate zu erzielen, und auch ich mufste mit der Tellursäure die gleichen Erfahrungen machen, denn das Resultat höchst langwieriger Versuche war zunächst folgendes: $H_2TeO_4 + 2H_2O$ geht beim Erhitzen über H_2TeO_4 und TeO_3 ins Dioxyd über, ohne dafs es möglich wäre, H_2TeO_4 und TeO_3 eigens zu ermitteln.[1] TeO_3 erfordert aber zur vollständigen Überführung in TeO_2 eine Temperatur, bei welcher eine Verflüchtigung des Dioxyds zu befürchten ist. Die vollständige Reduktion von TeO_2 im Wasserstoffstrome erfolgt erst bei einer

[1] Schon Wills stellte ähnliche Versuche an und verliefs wegen des negativen Resultates die Tellursäure gänzlich wieder.

Temperatur, bei welcher bereits Sublimation von Tellur und Bildung von Tellurwasserstoff stattfindet, und schliefslich stellte sich noch heraus, dafs die von mir anfangs benützte Tellursäure nicht einmal die normale Zusammensetzung besafs, so dafs ich auch kein definiertes Ausgangsprodukt hatte.

Allgemeines über die angewandten Methoden.

1. Wasserbestimmungen. Dafs die Substanz enthaltende Platinschiffchen wurde in ein Glasrohr gebracht und im Luftbade erhitzt. Gleichzeitig wurde stark evakuiert und beständig ein sehr verdünnter reiner Luftstrom durchgesaugt. Auf die Einrichtung des Apparates will ich nicht näher eingehen. Aufserdem wurde die im Platintiegel befindliche Tellursäure auch in dem von Victor Meyer angegebenen Luftbade erhitzt. Zur Entfernung der beiden ersten Moleküle Wasser diente Xylol als Siedeflüssigkeit. Anfangs erfolgte nun bei beiden Methoden die Wasserabgabe ziemlich rasch, später jedoch unverhältnismäfsig langsam, so dafs man sich allmählich immer langsamer einer in Wirklichkeit auch bei wochenlangem Erhitzen nicht zu erreichenden Grenze näherte. Eine Steigerung der Temperatur führte zur beginnenden Zersetzung von H_2TeO_4. Ähnlich erfolgte der Übergang von H_2TeO_4 in TeO_3, welche beide ein äufserst feines, lockeres Mehl bildeten, so dafs die verzögerte Wasserabgabe nicht etwa auf ein Zusammensintern der Substanz zurückgeführt werden kann.[1]

Nachdem das Wasser allein keinen Anhaltspunkt zu bieten schien, suchte ich einen direkten Übergang von $H_2TeO_4 + 2H_2O$ in TeO_2 zu bewirken, so dafs also die Differenz $3H_2O + O$ betragen würde. Brauner fand, dafs sich aus dem durch Oxydation von Tellur mit Salpetersäure gewonnenen Tellurdioxyd erst beim Erhitzen auf 400° die Salpetersäure vollständig vertreiben läfst und dafs sich das Dioxyd schon bei dieser Temperatur spurenweise verflüchtigt. Der Übergang von TeO_3 in TeO_2 erfordert aber noch höhere Temperatur. Ich prüfte darum zunächst das Dioxyd auf seine Flüchtigkeit, indem ich eine Probe desselben auf den Boden einer einseitig zugeschmolzenen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase brachte und am Gebläse längere Zeit glühte. Ich fand, dafs nur wenig Substanz auf sehr geringe Entfernung sublimiert war.

[1] Bei raschem Erhitzen schmilzt die sehr fein gepulverte Tellursäure im Krystallwasser.

Es erschien deshalb möglich, dafs ein Entweichen von Dioxyd verhindert werden könnte, wenn die Erhitzung in langhalsigen Glaskölbchen vorgenommen würde. Allerdings mufs hier gröfsere Vorsicht angewandt werden, weil beim Übergang von TeO_3 in TeO_2 Sauerstoff entweicht und TeO_2 in einem Gasstrome leichter sublimiert. Doch findet auch in diesem Falle selbst bei ziemlich hohen Temperaturen nur sehr geringe Sublimation statt. Ich verfuhr daher schliefslich folgendermafsen: In ein kleines, dünnwandiges Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glase, dessen Bauch 3—6 ccm fafste und dessen Hals 8—13 cm Länge und 7 mm inneren Durchmesser besafs (dasselbe läfst sich einfach aus einem entsprechenden Stück einer schwer schmelzbaren Glasröhre blasen), wurde vermittelst eines bis zum Boden reichenden Trichterchens die Tellursäure in fein gepulvertem, trockenem Zustande eingeführt, dann stark ausgeglühter Asbest in den Hals des Kölbchens gebracht und die Substanz zunächst entwässert. Um TeO_3 in TeO_2 überzuführen, wurde der Bauch des Kölbchens schliefslich bis zum vollständigen Schmelzen des Dioxyds erhitzt, während der Hals desselben nach der Seite gewendet war, so dafs der Asbestpfropfen, welchen der entweichende Sauerstoff durchstreichen mufste, vollständig kalt blieb. Nach beendigter Bestimmung wurde der obere Teil des Asbestes auf Tellur geprüft, es war jedoch keines nachzuweisen.

2. Reduktionsversuche. Die Tellursäure befand sich, wie bei einem Teile der Wasserbestimmungen, im Platinschiffchen in einem Glasrohre, welches im Luftbade erhitzt wurde. Nachdem sie annähernd entwässert war, wurde bei einer stets unter 300° liegenden Temperatur ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Röhre geleitet. Das Trioxyd wird dabei sehr langsam reduziert, derart, dafs sich anfangs gleichzeitig TeO_3, TeO_2 und Te neben einander befinden, so dafs also TeO_3 über TeO_2 ohne Grenze in Tellur übergeht. Die Reduktion erfolgt schliefslich fast vollständig, ohne dafs sich durch vorgelegte starke Kalilauge eine Spur von Tellurwasserstoff nachweisen liefse. Jedoch verläuft auch hier die Reaktion beim Annähern an den Endpunkt unverhältnismäfsig langsam, so dafs sie viele Tage beansprucht, was sich wohl dadurch erklärt, dafs das Tellur Dioxyd einschliefst, denn es bildet schliefslich eine lose zusammenhängende, schön krystallinische Masse, die als Ganzes aus dem Schiffchen genommen werden kann. Eine Beobachtung, deren Weiterverfolgung mir ermöglichte, dieses zur Atomgewichtsbestimmung nicht brauchbare Verfahren in

modifizierter Form beizubehalten, ist folgende: Schon nach wenigen Tagen beginnt das Platinschiffchen von der Oberfläche des reduzierten Tellurs aus schwarz zu werden. Die Schwärzung zieht sich im Laufe der Zeit immer höher im Schiffchen empor, überschreitet schliefslich den Rand desselben und breitet sich alsdann am äufseren Teile ringsum gleichmäfsig nach unten aus. Der Überzug läfst sich zum Teil leicht abwischen, zum Teil dringt aber das Tellur auch tiefer ins Platin ein. Dieser Anflug ist nicht etwa auf einen Arsengehalt des zur Wasserstoffentwickelung verwendeten Zinks zurückzuführen, wie schon die Art seiner Bildung und Ausbreitung, namentlich aber der Umstand beweist, dafs ein gleichzeitig erhitztes, leeres Platinschiffchen durchaus blank bleibt. Das Tellur ist also schon bei dieser Temperatur etwas flüchtig und hat offenbar eine sehr grofse Verwandtschaft selbst zum Platin. Ich kam dadurch auf den Gedanken, dafs es vielleicht möglich wäre durch Reduktion der Tellursäure oder des Dioxyds bei Gegenwart eines geeigneten, feinverteilten Metalles eine Vereinigung des reduzierten Tellurs mit dem Metalle zu bewirken, ohne dafs sich dabei Tellur verflüchtigt. Die Wahl unter den Metallen kann nicht schwer fallen, offenbar ist Silber am geeignetsten.

Reines Silber läfst sich nun nach Stas verhältnismäfsig leicht gewinnen durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung durch schwefligsaures Ammoniak bei Gegenwart von ammoniakalischer Kupferlösung. Das Silber fällt schon in der Kälte in sehr feiner Verteilung nieder, jedoch so langsam, dafs ich die Reduktion nicht abwarten konnte. Erwärmt man auf dem Wasserbade, so läfst sich die Fällung bei Anwendung von viel überschüssigem, schwefligsaurem Ammoniak sofort bewirken, allein das Silber scheidet sich dabei in Form von mehr oder weniger zusammenhängenden Häuten ab, die nicht wieder genügend zu verteilen sind. Wird jedoch das schwefligsaure Ammoniak nur in geringem Überschusse angewendet, so läfst sich die Lösung erhitzen, bis sie durch das entweichende Ammoniak in Wallung gerät. Das sich nunmehr ausscheidende Silber bildet eine locker zusammenhängende, schwammige Masse, welche behufs Verteilung nur mit Wasser in einem Glase heftig geschüttelt zu werden braucht. Es wird successive mit schwefligsaurem Ammoniak, Ammoniak und Wasser ausgewaschen.

Das Reduktionsverfahren ist nunmehr folgendes: Eine gewogene Menge Tellursäure (oder Dioxyd) wird mit dem mehrfachen der theoretisch erforderlichen Menge Silbers verrührt und auf die Ober-

fläche der Mischung noch eigens überschüssiges Silber gegeben. Nach abermaliger Wägung zur Feststellung des Gewichtes des angewandten Silbers wird das die Mischung enthaltende Platin- oder Porzellanschiffchen wie früher in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und die Tellursäure zunächst grofsenteils entwässert. Darauf wird bei 250° beginnend Wasserstoff durchgeleitet und die Temperatur allmählich bis über 400° gesteigert. Schliefslich ersetzt man das Luftbad durch einen kleinen Verbrennungsofen und erhitzt zur Beendigung der Reduktion kurze Zeit zur Rotglut. Doch gelangt durchaus kein Tellur an die Oberfläche, selbst wenn man stundenlang bei dunkler Rotglut läfst. Ist jedoch die Tellursäure nicht genügend bedeckt worden, so macht sich dieses auf der Oberfläche sehr deutlich durch schwarze Flecken von Tellursilber bemerklich. Das reduzierte Tellur verbindet sich also auf rein trockenem Wege vollkommen und ohne dafs sich eine Spur verflüchtigt, mit dem Silber zu Tellursilber, welches, wie übrigens schon Brauner konstatierte,[1] durch Glühen im Wasserstoffstrome nicht reduziert wird.

Da das feinverteilte Silber schon bei ziemlich niedriger Temperatur zusammensintert, so konnte möglicherweise unverändertes Tellurdioxyd eingeschlossen sein. Dieses kann man offenbar leicht dadurch verhindern, dafs man der angegebenen Mischung noch Quarzsand zufügt. Bekanntlich läfst sich Bergkrystall, welcher nach heftigem Glühen sofort in kaltes Wasser geworfen wird, ohne Schwierigkeit, namentlich wenn die Operation mehrere Male wiederholt wird, beliebig fein pulvern. Dieses Verfahren schien mir am besten geeignet, um einwurfsfreies Siliciumdioxyd zu gewinnen. Wasserklare Stücke Bergkrystalls wurden in der angegebenen Weise behandelt, das Pulver mit Königswasser ausgekocht und nach dem Auswaschen mit Wasser anhaltend geglüht. Ich wandte nunmehr statt des Silbers Mischungen von Bergkrystallpulver und Silber an und fand, dafs dabei die Resultate die gleichen blieben, auch wenn ich das Verhältnis beider zu einander in der verschiedensten Weise abänderte. Brauner[2] versuchte durch Erhitzen einer unbestimmten Menge überschüssigen Tellurs mit einer gewogenen Menge Silbers ein Tellursilber von konstanter Zusammensetzung darzustellen, um daraus das Atomgewicht des Tellurs berechnen zu können. Es ge

[1] l. c., S. 467.
[2] l. c., S. 466.

lang dieses jedoch nicht, da sich kein definiertes Tellursilber bildete. Bei meiner Methode wird das Silber nur angewendet, um eine Verflüchtigung des Tellurs zu verhindern. Die Zusammensetzung des gebildeten Tellursilbers kommt deshalb nicht in Betracht, sondern nur die Gewichtsänderung beim Übergange von Tellurdioxyd (Tellursäure) in Tellur. Dieses Verfahren ist mithin einfach die Umkehrung der schon mehrere Male angewandten, nicht einwurfsfreien Methode der Überführung von Tellur ins Dioxyd.

Ich bemerke, dafs ich bei meinem Reduktionsapparate lediglich Gummiverbindungen anwandte und trotzdem glaube ich, dafs die Resultate vollkommen einwurfsfrei sind, denn ich erhitzte gleichzeitig in einem zweiten Schiffchen eine gewogene Menge der Bergkrystall-Silber-Mischung in derselben Röhre und fand, dafs sich das Gewicht derselben nicht änderte. Dadurch ist bewiesen, dafs Silber und Quarz sowie auch der Wasserstoff für meine Zwecke vollkommen rein waren. Um jeglichen Sauerstoff auszuschliefsen, war in den Reduktionsapparat, der eine gröfsere Anzahl der gewöhnlichen Waschflaschen enthielt, aufser einer Röhre mit platiniertem Asbest eine solche mit Kupferdrahtnetz eingefügt, die in einem Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reduktion liefs ich gewöhnlich im Kohlensäurestrome, in manchen Fällen aber auch im Wasserstoffstrome erkalten. Alsdann wurde evakuiert.

Durch die beschriebenen Methoden, zu welchen noch eine direkte Wasserbestimmung kommen kann, läfst sich nunmehr die Tellursäure und das aus ihr bereitete Dioxyd folgendermafsen zergliedern:

1. $H_2TeO_4 + 2H_2O = TeO_3 + 3H_2O$ (durch direkte Wasserbestimmung)
2. $H_2TeO_4 + 2H_2O = TeO_2 + O + 3H_2O$ (durch Erhitzen im Glaskölbchen)
3. $H_2TeO_4 + 2H_2O = Te + 3O + 3H_2O$ (durch Reduktion im Wasserstoff-
4. $TeO_2 = Te + O_2$ strome bei Gegenwart von Silber).

Zu jeder dieser Bestimmungen ist eine besondere Substanzprobe notwendig. Doch kann man gleichsam mit einer einzigen Substanz operieren, wenn man eine gröfsere Menge Tellursäure darstellt und die für jedes einzelne Verfahren erforderlichen Gewichtsmengen gleichzeitig entnimmt. Der ursprüngliche Plan, nämlich successiver Abbau ein und derselben Tellursäureprobe

$$H_6TeO_6;\ TeO_3;\ TeO_2;\ Te$$

ist somit wenigstens in gewissem Sinne ausführbar und dadurch ein sehr genauer Einblick in die quantitative Zusammensetzung der Tellursäure ermöglicht.

Analytische Ergebnisse.

Deutliche Krystalle langsam auskrystallisierter Tellursäure wurden in einer Platinschale durch Abkühlen der heifsen konz. Lösung viermal umkrystallisiert. Das Wasser bereitete ich mir unmittelbar vor dem Gebrauche durch Destillation gewöhnlichen Wassers über Kaliumpermanganat. Das Destillat wurde ohne Zusatz nochmals destilliert. Der Kühler besafs anfangs ein Rohr aus Jenaer Geräteglas, später ein solches aus Zinn. In beiden Fällen waren vor der Anwendung zu meinen Zwecken in den Röhren gröfsere Quantitäten Wassers destilliert worden. Die nach dem oben erwähnten, viermaligen Umkrystallisieren erhaltene Tellursäure, sowie die nach dem drei- und viermaligen Umkrystallisieren zurückgebliebenen Mutterlaugen wurden mit Wasser versetzt und alle drei Portionen gesondert mit frisch destilliertem Alkohol bei Zimmertemperatur ausgefällt. Ich gewann dadurch äufserst feine Niederschläge, die anscheinend ausschliefslich aus der regulären Modifikation bestanden. (Beim Fällen mit Alkohol erhält man übrigens meist die gewöhnliche Modifikation). Sie wurden zunächst mit Alkohol, dann mit frisch destilliertem Äther ausgewaschen und durch anhaltendes Saugen vermittelst der Wasserluftpumpe im Exsiccator rasch getrocknet.

Eine Reihe von Bestimmungen ergab mit guter Übereinstimmung beim Übergange von $H_2TeO_4 + 2H_2O$ in TeO_2 einen Verlust von im Mittel 31.18%, mithin Atomgewicht Te = 122.5. Eine zweite Reihe ergab beim Übergange von $H_2TeO_4 + 2H_2O$ in Te einen Verlust von etwa 44.96%, mithin Te = 124.8. Die Tellursäure wurde nunmehr durch Erhitzen ins Dioxyd übergeführt, dasselbe fein zerrieben und nach Zusatz von Silber ebenfalls reduziert:

I. 0.9171 g TeO_2 verloren beim Übergange in Te 0.1839 g, mithin Te = 127.6.
II. 1.9721 g TeO_2 „ „ „ „ Te 0.3951 g, „ Te = 127.7.

Ich hatte nunmehr scheinbar drei verschiedene Reihen und der Fehler konnte entweder an den Methoden liegen oder an den Ausgangssubstanzen, die, obwohl verschiedenen Krystallisationen angehörig, alle in genau der gleichen Weise dargestellt waren. Am wahrscheinlichsten erschien es, dafs derselbe durch abweichenden Wassergehalt der Tellursäure bedingt sein könnte. Ich verfuhr darum folgendermafsen: Die in der 2. Reihe (Reduktion der Tellursäure zu Tellur) angewandte Tellursäure läfst sich auffassen als TeO_2 also als Tellurdioxyd $+ O + 3H_2O$. Vermittelst Methode

(Überführung der Tellursäure ins Dioxyd) fand ich aber die Differenz $O+3H_2O$. Wird nun daraus berechnet, wie viel $O+3H_2O$ die in der 2. Reihe angewandte Tellursäure dem absoluten Gewichte nach enthalten haben mufste und diese berechnete Gewichtsmenge sowohl von der angewandten Substanz als auch von dem Gesamtreduktionsverluste subtrahirt, dann ergiebt sich theoretisch die Menge TeO_2, welche die in der 2. Reihe angewandte Tellursäure enthielt, sowie der Übergang desselben in Tellur. Aus diesem Übergange kann man aber ein Atomgewicht berechnen, ohne dafs man auf den Wassergehalt der Tellursäure Rücksicht zu nehmen braucht. Es ergab sich daraus $Te=127.6$. Da somit das durch Kombination der beiden ersten Methoden berechnete Atomgewicht identisch ist mit dem durch Verfahren 3 gefundenen, so durfte ich fast mit Sicherheit annehmen, dafs der Fehler thatsächlich durch abnormen Wassergehalt der Tellursäure bedingt war und es scheint wohl erklärlich, dafs die Tellursäure durch das Fällen mit Alkohol eine geringe Veränderung erlitten hatte. Ich beschlofs darum, nur mehr reines Wasser zu gebrauchen. Alkohol hatte ich deshalb angewandt, weil wegen der Feinheit des Niederschlages ein eigentliches Pulverisieren nicht notwendig war und Mutterlaugeneinschlüsse ganz umgangen werden konnten. Die aus dem Dioxyd sich ergebenden Zahlen $Te=127.6$ und 127.7 sind in auffallender Übereinstimmung mit den von Brauner durch Analyse des Tetrabromids und Dioxyds erhaltenen Zahlen 127.6 und 127.5 und nicht vereinbar mit den Forderungen des periodischen Gesetzes. Da von Brauer, wie bereits früher erwähnt, zur Erklärung dieser Anomalie bisher nicht zu trennende Elemente im Tellur angenommen werden, so wollte ich nunmehr gleichzeitig mein Verfahren derart einrichten, dafs etwa vorhandene fremde Elemente entdeckt werden könnten. Die bisher angewandte Tellursäure war, abgesehen von früherer Reinigung durch Krystallisieren, noch 2, 3 und 4 Mal umkrystallisiert worden und die verschiedenen Krystallisationen hatten aus dem Dioxyd die gleiche Zahl ergeben, so dafs also durch Umkrystallisieren diese Elemente offenbar nicht entfernt werden konnten. Bekanntlich giebt es nun Fälle,[1] in welchen durch Umkrystallisieren eines Gemenges zweier isomorpher Substanzen ein Punkt erreicht wird, von welchem an durch weiteres Krystallisieren durchaus keine Änderung in der Zusammensetzung der Mischkrystalle mehr bewirkt werden kann. Es

[1] Roozeboom, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 8, 504 ff.

erschien mir daher wichtig zu untersuchen, welche Zusammensetzung gleich die ersten Krystalle besitzen, welche sich aus einer Lösung einer grofsen Menge vorher überhaupt nicht krystallisierter Tellursäure ausscheiden.

Fraktionierte Krystallisation.

385 g Tellursäure (gröfstenteils direkt aus Rohtellur bereitet und durch öfteres Fällen mit Salpetersäure von Chromnitrat und durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreit) wurden in ganz reinem Wasser gelöst und über Chlorcalcium der langsamen Krystallisation im Vakuum überlassen. Als sich etwa 80 g der gewöhnlichen, doppeltbrechenden Modifikation gebildet hatten, wurden die Krystalle vollständig herausgenommen (Fraktion I) und ein Teil derselben behufs Entfernung der anhängenden Mutterlauge in ein Gefäfs mit Wasser gebracht. Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit wurde nochmals mit Wasser gewaschen und in reiner Platinschale im Exsiccator über Phosphorpentoxyd im luftverdünnten Raume getrocknet. Am anderen Tage wurden die Krystalle gepulvert und dann sofort die Substanz für zwei Wasserbestimmungen und eine Reduktion eingewogen. Innerhalb acht Tagen war im Exsiccator über Phosphorpentoxyd eine Gewichtsabnahme durchaus nicht zu konstatieren.

Analytische Ergebnisse.[1]

I. 1.7218 g Tellursäure verl. b. Überg. ins Dioxyd 0.5260 g, mithin Te = 127.2.
II. 2.8402 g „ „ „ „ „ „ 0.8676 g, „ Te = 127.1.
III. 1.2299 g „ „ „ „ in Tellur 0.5471 g, „ Te = 127.3.

Die Übereinstimmung der Resultate beweist, dafs die angewandten Methoden fehlerfrei sind, dafs die Tellursäure beim Krystallisieren aus rein wässeriger Lösung ihren normalen Wassergehalt besitzt und dafs auch die ersten Krystalle eine Zusammensetzung zeigen, welche einem Atomgewicht des Tellurs entspricht, das höher ist als dasjenige des Jods (126.86).

Das so schön krystallisierende Hydrat $H_2TeO_4 + 6H_2O$ bot mir nun eine weitere willkommene Gelegenheit, das Tellur auf seine Einheitlichkeit zu prüfen. Die übrig gebliebene Lösung wurde darum in der Kälte der langsamen Krystallisation überlassen. Als sich etwa 60 g

[1] O = 16; H = 1.0032. Alles auf den luftleeren Raum reduziert. Spez. Gewicht der Tellursäure zu 3, des Dioxyds zu 6 angenommen.

grofse, wasserklare Krystalle des tetragonalen Systems ausgeschieden hatten, wurden sie wieder vollständig herausgenommen (Fraktion II). ein Teil zweimal gewaschen und in einer Platinschale in den Exsiccator gebracht. Als sie nach zwei Tagen im luftverdünnten Raume vollkommen klar geblieben waren, verletzte ich, um die Verwitterung einzuleiten, einen derselben. Jedoch erfolgte nunmehr die Wasserabgabe so rasch, dafs ein grofser Teil zerfloss und aus der Mutterlauge die gewöhnliche Modifikation auskrystallisierte. Nachdem die Mutterlauge abgegossen war, wurde einen Tag wie früher getrocknet und die nunmehr wenigstens zum Teile einmal im Wasser des höheren Hydrates umkrystallisierten Krystalle gepulvert und dann sofort wieder die Substanz für zwei Wasserbestimmungen und eine Reduktion eingewogen.

Analytische Resultate:

I. 4.0998 g Tellursäure verloren beim Übergange in TeO_2 1.2528 g an Gewicht, mithin Te = 127.1.

II. 3.0916 g verloren 0.9450 g, mithin Te = 127.05.

III. 1.0175 g Tellursäure verloren beim Übergange in Te 0.4526 g an Gewicht, mithin Te = 127.3.

Daraus folgt, dafs auch das Hydrat $H_2TeO_4 + 6H_2O$ keine Möglichkeit bietet, etwa vorhandene fremde Elemente zu entfernen.

Ich liefs nun abermals in der Kälte krystallisieren, bis sich weitere 100 g des höheren Hydrates gebildet hatten. Sie wurden wieder vollständig herausgenommen. (Fraktion III.)

Endlich gewann ich auf die gleiche Weise noch eine IV. Fraktion, die etwa 70 g des höheren Hydrats enthielt. Ein einziger, vollkommen tadelloser Krystall dieser letzten Fraktion, von ungefähr 1.6 g Gewicht, wurde wie bisher zweimal gewaschen und nach seiner Verwitterung eine Wasserbestimmung ausgeführt.

Analytisches Resultat:

1.1138 g verloren beim Übergange in TeO_2 0.3405 g an Gewicht, mithin Te = 127.0.

Die Krystalle von Fraktion III und IV wurden auf Filtrierpapier der Verwitterung überlassen. Abgesehen davon, dafs alle eine wohldefinierte Krystallform besafsen, hatte ich nunmehr eine weitere Kontrolle für die Reinheit der Substanz dadurch, dafs sämtliche Krystalle schon nach wenigen Minuten trübe zu werden begannen. Ich erhielt dadurch etwa 130 g $H_2TeO_4 + 2H_2O$. Sie

wurden wieder gelöst und nach der Filtration dreimal umkrystallisiert. Die letzte Krystallisation (etwa 40 g) wurde zum Teil sehr fein gepulvert und zwei Wasserbestimmungen und eine Reduktion ausgeführt:

I. 4.9843 g Tellursäure verloren beim Übergange in TeO_2 1.5236 g an Gewicht, mithin Te = 127.05.

II. 4.6716 g verloren 1.4278 g, mithin Te = 127.1.

III. 2.5946 g Tellursäure verloren beim Übergange in Te 1.1549 g an Gewicht, mithin Te = 127.2.

Ein anderer Teil wurde ins Dioxyd übergeführt. Über das dabei angewandte Verfahren werde ich weiter unten berichten.

Resultat der Reduktion:

2.4115 g TeO_2 verloren beim Übergange in Tellur 0.4835 g, mithin Te = 127.6.

Endlich wurde auch die nach dem dreimaligen Umkrystallisieren zurückgebliebene Mutterlauge nach dem Eindampfen in einer Platinschale ins Dioxyd übergeführt.

Resultat der Reduktion:

1.0172 g TeO_2 verloren 0.2041 g, mithin Te = 127.5.

Vergleichung der erhaltenen Resultate.

1. Wie man sieht, ist das aus der Tellursäure, sowohl aus ihrem Übergange ins Dioxyd als auch in Tellur, sich ergebende Atomgewicht in allen Fällen etwas niedriger, als das aus der Reduktion des Dioxyds berechnete, sowie als das von Brauner gefundene. Durch blofs zufällige Versuchsfehler läfst sich dieses nicht erklären, denn das Resultat war genau das gleiche, ob ich bei den Wasserbestimmungen nur einige Decigramme (in Vorversuchen) oder gleich 5 g auf einmal anwandte. Die prinzipiell verschiedene Methode der Reduktion führt zum gleichen Ergebnisse. Es müssen also konstante Fehlerquellen vorliegen, die an der Substanz selbst liegen. Vor allem dürfte in Betracht kommen, dafs die Tellursäure Spuren von Mutterlauge einschliefst, deren Wasser auch bei sehr feinem Zerreiben wohl nicht vollständig entfernt werden kann, da ja ein Erhitzen der Substanz ausgeschlossen ist. Wird übrigens die Tellursäure äufserst fein gepulvert, so stellen sich andere Mifsstände ein. Einmal gelangen Spuren von organischen Substanzen in dieselbe, welche bei der Überführung ins Dioxyd eine geringe

Reduktion bewirken. Ich habe mich dabei wiederholt überzeugt, dafs die geringsten Spuren reduzierten Tellurs genügen, um dem Dioxyd eine sehr deutlich bräunliche Färbung zu verleihen, so dafs die tadellos weifse Farbe derselben ein sehr wichtiges Kriterium bezüglich der Reinheit bildet. Andererseits scheint die äufserst fein gepulverte Tellursäure merkliche Mengen von Gasen an ihrer Oberfläche zu kondensieren. Wird nämlich die im Glaskölbchen im luftverdünnten Raume befindliche Tellursäure nach dem Einlassen trockener Luft rasch auf die Wage gebracht, so nimmt sie bei Anwendung gröfserer Substanzmengen, namentlich rasch am Anfange, im Verlaufe von etwa 12 Stunden fortwährend an Gewicht zu. Nach der Überführung ins Dioxyd ist dieses nicht mehr zu beobachten. Da diese Gewichtszunahme je nach der Feinheit des Pulvers 0.02 % und wahrscheinlich[1] noch mehr betragen kann, so wird infolgedessen sowohl bei den Wasserbestimmungen als auch bei den Reduktionen ein niedrigeres Atomgewicht gefunden. Bei den im vorhergehenden angeführten Atomgewichtszahlen wurde dieser Fehler nicht in Rechnung gezogen. Übrigens kann man auch in diesem Falle, ähnlich wie bereits früher S. 15 geschah, durch Kombination der Wasserbestimmungen und Reduktionen der Tellursäure ein von diesem Fehler unabhängiges Atomgewicht berechnen. Nimmt man aus sämtlichen Wasserbestimmungen einerseits und den Reduktionen andererseits das Mittel, so folgt daraus ein Atomgewicht von ungefähr 127.5. Eine direkte Wasserbestimmung habe ich bis jetzt nicht ausgeführt; dieselbe soll jedoch später nachgeholt werden. Jedenfalls ergiebt sich, dafs die angegebenen Fehlerquellen, die alle nur dazu dienen, ein niedrigeres Atomgewicht finden zu lassen, die geringe Abweichung des aus der Tellursäure berechneten Atomgewichtes genügend erklären. Ich glaube darum, dafs die aus dem Dioxyd sich ergebende etwas höhere Zahl, die in bester Übereinstimmung mit Brauner's Befund steht, die zuverlässigere ist.

2. Was die Thatsache anbelangt, dafs die gefundenen Zahlen sämtlich höher liegen als das Atomgewicht des Jods, so könnte man annehmen:

a) bei der Tellursäure, dafs sie beim Trocknen oder Pulverisieren oder auch schon beim Abkühlen aus warmer Lösung Wasser verloren habe. Dieses erscheint vor allem deshalb ausgeschlossen, weil der Übergang der Tellursäure ins Dioxyd genau

[1] Ich werde noch nähere Versuche darüber anstellen.

zur gleichen Zahl führt, wie ihr Übergang in Tellur. Wäre thatsächlich Wasserverlust eingetreten, so müfsten die Reduktionen zu einer niedrigeren Zahl führen, wie die Wasserbestimmungen allein, ähnlich wie gleich beim Beginn meiner Untersuchung bei der mit Alkohol gefällten Tellursäure umgekehrt die Reduktionen zu einer höheren Zahl führten als die Wasserbestimmungen. Die ausgeschiedene Tellursäure liefs ich stets längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit der Mutterlauge in Berührung, so dafs ein bei höherer Temperatur etwa gebildetes, wasserärmeres Hydrat genügend Zeit gehabt hätte, Wasser aufzunehmen. Mit welcher Zähigkeit übrigens die Tellursäure ihr Wasser behält, ergiebt sich daraus, dafs 5.6 g derselben als ziemlich feines Pulver im Luftbade bei einer konstanten Temperatur von 90° in 68 Stunden nur 4 mg i. e. 0.07 % verloren. Über Phosphorpentoxyd nimmt die Säure innerhalb längerer Zeit im fein gepulverten Zustande durchaus nicht an Gewicht ab, während die zur Analyse verwendete Substanz stets einen oder höchstens zwei Tage nach der Entfernung aus der Mutterlauge abgewogen wurde.

b) beim Dioxyd, dafs es bei seiner Darstellung aus Tellursäure spurenweise reduziert worden sei. Ich bereitete mir dasselbe folgendermafsen: Beim Abkühlen der warmen konz. Lösung der Tellursäure hatte ich eine zusammenhängende, grobkrystallinische Scheibe erhalten. Dieselbe wurde in Stücke zerschlagen, in einen Platintiegel gebracht, welcher zur Abhaltung reduzierender Flammengase in einen Porzellantiegel gestellt wurde, und nunmehr allmählich erhitzt, bis das Ganze dunkelrot glühte. Das Trioxyd verliert dabei leicht seinen Sauerstoff, ohne dafs das Dioxyd zum Schmelzen kommt (ein Gehalt an unzersetztem Trioxyd liefse sich sofort erkennen beim Auflösen einer Probe in Salzsäure und würde überdies das Atomgewicht erniedrigen). Die einzelnen Stücke behalten ihren vollen Zusammenhang und das Dioxyd bildet eine rein weifse, poröse, amorphe Masse, welche äufserst leicht zu zerreiben ist. Da nach diesem Verfahren die Tellursäure vor der Überführung ins Dioxyd nicht gepulvert zu werden brauchte und der Platintiegel gut bedeckt war, so ist eine Reduktion durch eingedrungene organische Substanzen ausgeschlossen.[1]

[1] Ich beabsichtige noch, das Dioxyd auch durch Erhitzen der in grobe Stücke zerschlagenen Tellursäure im Platinschiffchen in einer Glasröhre unter gleichzeitigem Durchleiten eines reinen Luftstromes darzustellen.

Was schliefslich die angewandten Reagentien betrifft, so kommt nur die Reinheit des Wassers in Betracht. Beim Eindampfen hinterliefs dasselbe keinen merklichen Rückstand. Übrigens kann es schon deshalb keine wichtige Rolle spielen, weil mit Ausnahme eines einzigen (des letzten) Versuchs die Tellursäure niemals mit demselben zur Trockne eingedampft wurde, so dafs es sich, aufser Mutterlaugeneinschlüssen, nur um die sehr geringen Mengen derselben handelt, welche nach dem Herausnehmen und Abtropfen hängen blieben.

Andere Fehlerquellen als die im vorhergehenden und bereits früher besprochenen, scheinen mir nicht denkbar. Der beste Beweis für die Richtigkeit der gefundenen Zahlen liegt aber offenbar darin, dafs die (indirekte) stufenweise Zerlegung der Tellursäure ($3H_2O+O$; $3H_2O+3O$; $2O$), namentlich wenn man die bei der Tellursäure unvermeidlichen Fehlerquellen in Rechnung zieht, in ihren einzelnen Abstufungen stets zum gleichen Atomgewichte führt. Wenn wir darum von theoretischen Gründen absehen, so liegt durchaus kein Anhaltspunkt vor, an der Richtigkeit der Zahl 127.6 zu zweifeln.

Dieselbe steht jedoch im Widerspruche mit den Forderungen des periodischen Gesetzes. Brauner glaubt fremde Elemente im Tellur nachweisen zu können, so dafs der Widerspruch nur ein scheinbarer wäre. Ich habe im Verlaufe meiner Untersuchung, obwohl ich ganz besondere Rücksicht darauf nahm, nicht den geringsten Anhaltspunkt dafür gewinnen können, im Gegenteil, ich bin entschieden zu der Überzeugung gelangt, dafs das Tellur ein einheitliches Element sei, und zwar aus folgenden Gründen:

Sind fremde Elemente im Tellur vorhanden, so ist klar, dafs es nur solche sein können, deren Verbindungen durch die angewandten Methoden die gleiche Zerlegung erleiden wie die Tellursäure, und aufserdem, da ich stets deutliche Krystalle ausgewählt, sowohl mit $H_2TeO_4+2H_2O$ als auch mit $H_2TeO_4+6H_2O$ Mischkrystalle zu bilden vermögen. Es kann sich somit auf Grund des periodischen Systems doch wohl nur um Mendelejeff's Eka- und Dwitellur handeln. Da Brauner, um die bei der später näher zu besprechenden Fraktionierung mit Ammoniak gefundenen Unterschiede zu erklären, mindestens zwei Elemente dem Tellur beigemengt annehmen mufs, so müfsten Eka- und Dwitellur gleichzeitig im Tellur vorhanden sein und die Formel der von mir untersuchten Krystalle wäre folgendermafsen zu schreiben: $H_2(Te.Ete.Dte)O_4$

$+2H_2O$ und $H_2(Te.Ete.Dte)O_4+6H_2O$. Man müfste also, selbst abgesehen von den Resultaten der älteren Forscher, annehmen, dafs drei Elemente mit unbegreiflicher Gewichtskonstanz sowohl in Brauner's Tetrabromid und Dioxyd als auch in den drei Tellursäuren auftreten und dafs sich dieses Verhältnis weder durch fraktioniertes Sublimieren des Tetrabromids noch auch durch Umkrystallisieren und fraktioniertes Krystallisieren der Tellursäure irgendwie ändern läfst. Brauner hat, wie ich, das Rohtellur zunächst durch Fällen mit schwefliger Säure gereinigt, die Methoden der weiteren Reinigung[1] sind aber so fundamental verschieden, dafs sie im Falle der Zusammengesetzheit des Tellurs jedenfalls zu verschiedenen Resultaten führen müfsten.

So sehr ich darum die von Brauner durch seine aufserordentlich exakten Versuche mit dem Tetrabromid ermittelte Zahl 127.6 bestätigen mufs, so weicht dennoch das Endergebnis meiner Untersuchung wesentlich von seinem Befunde ab. Mit Rücksicht auf die fundamentale theoretische Wichtigkeit des Gegenstandes möge es mir darum gestattet sein, diejenigen Versuche Brauner's, welche die Gegenwart fremder Elemente im Tellur beweisen sollen, einer näheren Besprechung zu unterziehen, und ich hoffe Beistimmung zu finden, wenn ich zur Erklärung der Resultate auf die Herbeiziehung fremder, unbekannter Elemente so lange verzichte, als irgend ein anderes Erklärungsmittel denkbar erscheint.

Brauner's Versuche zum Nachweise fremder Elemente im Tellur.

1. Brauner hebt hervor, dafs eine Reihe von Versuchen zu einer um 125 schwebenden Zahl führen. Er schreibt darüber:[2]

„Sind die in den Versuchen 1—19 von mir durch Synthese des Tellurdioxyds und des Tellursulfats erhaltenen Te = 125—126 ergebenden Zahlen etwa für unrichtig zu erklären? Ich mufs dies auf das entschiedenste verneinen! Im Gegenteil betrachte ich diese Versuche als eine weitere Bestätigung der Ansicht, dafs das von mir verwendete reinste „Tellur" ein zusammengesetzter Körper ist. Denn ein Gemisch mehrerer Elemente wird voraussichtlich dem Sauerstoff gegenüber ein ganz anderes Affinitätsverhältnis besitzen als gegenüber dem Brom . . ." Mir scheint dieser Schlufs nicht berechtigt zu sein und zwar schon auf Grund der eigenen Versuche Brauner's. Da Brauner gleich beim Beginn seiner Abhandlung einfür allemal die Methode angiebt, nach welcher er sein Tellur be-

[1] Vergl. Brauner l. c., S. 460. [2] l. c. S. 502.

reitete, so mufs ich annehmen, dafs er in allen denjenigen Fällen, in welchen es nicht eigens bemerkt ist, nach dieser Methode dargestelltes Tellur, also sozusagen Tellur von der gleichen „Zusammensetzung", anwandte. Es ergiebt sich daraus, dafs er in den Versuchen 1—19 das gleiche Tellur benützte wie in Versuch 27. In den Versuchen 1—3 wird eine gewogene Menge Tellur vermittelst Salpetersäure ins Dioxyd übergeführt, in Versuch 27 wird durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnenes Dioxyd vermittelst schwefliger Säure in Tellur übergeführt. Sind beide Methoden einwurfsfrei, dann müssen (da die Anwendung von schwefliger Säure keine Änderung bewirken konnte, weil überhaupt sämtliches Tellur schon vorher mit schwefliger Säure behandelt worden war) beide als einfache Umkehrungen zum gleichen Atomgewichte führen. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall. Die erste Methode, welche, wie Brauner zeigte, mehrere Fehlerquellen besitzt, giebt in drei Versuchen 124.8; 126.7 und 127.6, Differenzen, die sich bei der Vorsicht und Exaktheit, mit welcher Brauner arbeitete, offenbar nicht durch blofse Versuchsfehler erklären lassen. Die zweite Methode, die nach Brauner selbst eine ziemlich genaue Bestimmung des Tellurs auszuführen erlaubt, giebt 127.5 in bester Übereinstimmung mit der aus dem Tetrabromid sich ergebenden 127.6. Ebenso stark wie die Versuche 1—3 differieren die Versuche 4—19. Selbst wenn dem Tellur wirklich fremde Elemente beigemengt sind, so ist die Wahrscheinlichkeit doch sehr grofs, dafs das nach der gleichen Methode dargestellte und nach der gleichen Methode bis zum Eintritt vollkommener Gewichtskonstanz weiter behandelte Tellur stets zur gleichen Atomgewichtszahl führe. Ich glaube darum, dafs gerade Brauner's eigene Versuche darauf hindeuten, dafs die in den Versuchen 1—19 gefundenen Zahlen auf fehlerhaften Methoden beruhen und dafs das Tellur dem Sauerstoff gegenüber kein anderes Verhalten zeigt als gegenüber dem Brom, denn das aus dem Dioxyd in Versuch 27 nach einwurfsfreier Methode ermittelte Atomgewicht ist dasselbe wie das aus dem Tetrabromid sich ergebende, nämlich 127.5.

2. Den Hauptbeweis dafür, dafs das Tellur ein zusammengesetzter Körper sei, sieht Brauner in den wechselnden Zahlen, welche er bei der Fraktionierung der salzsauren Lösung von Tellurdioxyd vermittelst Ammoniak erhielt.[1]

[1] l. c. S. 495 ff.

Das im Wasserstoffstrome destillierte Tellur wurde in das Dioxyd übergeführt, dieses in Salzsäure gelöst und dann durch Ammoniak fraktioniert gefällt (Fraktion I—VIII). Als keine weitere Fällung mehr erfolgte, wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure schweflige Säure eingeleitet (Fraktion IX), der Rest wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt (Fraktion X). Von diesen Fraktionen wurden nur Nr. I, II, IV und IX untersucht, Fraktion X gestattete schon wegen ihrer geringen Menge überhaupt keine Untersuchung.

Fraktion I, Versuch 48. Das Dioxyd wurde zu Tellur reduziert. Ein Teil desselben wurde im Kohlensäurestrome bei 100° getrocknet, dann daraus das Tetrabromid dargestellt und dieses ohne vorausgehende Sublimation[1] analysiert. Gefundenes Atomgewicht Te = 129.63. Versuch 49. Das im Kohlensäurestrome geschmolzene Tellur des anderen Teiles wurde im Wasserstoffstrome sublimiert und das Tetrabromid nach der Darstellung ebenfalls sublimiert. Te = 127.63.

Fraktion II, Versuch 50. Das Tellur wurde im Wasserstoffstrome geschmolzen und ins Tetrabromid übergeführt, dieses aber nicht sublimiert. Te = 137.72.

Fraktion IV, Versuch 51. Das Tellur wurde im Wasserstoffstrome sublimiert und das Tetrabromid ebenfalls sublimiert Te = 127.71.

Fraktion IX, Versuch 52. Das nicht sublimierte Tetrabromid gab Te = 128.88. Versuch 53. Das Bromid wurde nunmehr so lange sublimiert, bis es ein unzersetzt sublimierendes Produkt gab. Te = 127.57.

Überblicken wir die gefundenen Resultate, so fällt zunächst auf, dafs die drei Versuche 49, 51 und 53, bei welchen das Tetrabromid sublimiert worden war, genau zur gleichen Zahl führen, die identisch ist mit der schon früher im sublimierten Tetrabromid in einer Reihe von Versuchen, sowie auch im Dioxyd gefundenen Zahl 127.6, während die drei Versuche 48, 50 und 52, bei welchen das Tetrabromid nicht sublimiert worden war, wesentlich höhere Atomgewichte ergeben. Dazu kommt noch, dafs die drei zur gleichen Zahl 127.6 führenden Versuche weit auseinanderliegenden Fraktionen, nämlich I, IV und IX angehören und endlich, dafs bei denjenigen Fraktionen (I und IX), bei welchen überhaupt sublimiertes und nichtsublimiertes Tetrabromid gleichzeitig untersucht wurde, das erstere 127.6, das letztere wesentlich höhere Zahlen lieferte, so dafs die Sublimation allein eigentlich

[1] Ich bemerke, dafs bei Versuch 48 und 49 S. 496 nicht angegeben ist, ob das Tetrabromid sublimiert wurde oder nicht. Es folgt dieses aber ganz unzweideutig aus Seite 498, wo diese beiden Versuche unter denjenigen aufgeführt sind, bei welchen das Tetrabromid nicht sublimiert, beziehungsweise sublimiert worden war.

ebenso grofse Unterschiede innerhalb der einzelnen Fraktionen bewirkte, wie der gesamte Fraktionierungsverlauf bei den verschiedenen Fraktionen. Liegt es da nicht nahe zu vermuten, dafs die höheren Atomgewichte lediglich dadurch bewirkt sein möchten, dafs das Tetrabromid nicht sublimiert wurde und anzunehmen, dafs das nicht sublimierte Tetrabromid eine Verunreinigung enthielt, welche erst durch die Sublimation entfernt wurde? Um nun diese Verunreinigung zu ermitteln, ist zunächst zu sehen, wie Brauner überhaupt das Tetrabromid darstellte.[1] Er bereitete sich dasselbe stets dadurch, dafs er Tellur mit überschüssigem Brom behandelte. Dabei wird jedoch ein Teil des Tellurs durch das Tetrabromid eingeschlossen und bleibt der Einwirkung des Broms entzogen. Wie er selbst angiebt, entsteht sodann beim Erhitzen aus dem eingeschlossenen Tellur und einem Teile des Tetrabromids eine entsprechende Menge Dibromid. Um nun dieses eingeschlossene Dibromid zu entfernen, wurde die das Tetrabromid enthaltende Röhre evakuiert und im Luftbade auf 200° erhitzt. Nach Brauner läfst sich bei dieser Temperatur das Dibromid aus dem Tetrabromid durch fraktionierte Sublimation entfernen, da sich das erstere vollständig verflüchtigt, das letztere aber im Rohre zurückbleibt, denn das Dibromid schmilzt zwar erst bei ca. 200° und siedet im Vakuum bei etwa 280°, sublimiert aber schon bei 200°. Trotzdem glaube ich annehmen zu dürfen, dafs das erwähnte Erhitzen des Tetrabromids keine volle Garantie dafür bietet, dafs das von grofsen Mengen von Tetrabromid umhüllte Dibromid vollständig entfernt worden sei. Doch hat Brauner in allen Fällen das so gewonnene Tetrabromid durch Steigerung der Temperatur auf über 300° im Vakuum sublimiert und dadurch jedenfalls auch die noch etwa vorhandenen Spuren von Dibromid vollständig entfernt, nur nicht in den Versuchen 48, 50 und 52. Ich halte mich daher zur Annahme berechtigt, dafs gerade diese einzigen drei Versuche, welche aus dem Tetrabromid ein höheres Atomgewicht ergeben, nicht genügend einwurfsfrei seien, weil gerade bei ihnen die sonst immer angewandte Vorsichtsmafsregel unterlassen wurde. Wenn darum Brauner hervorhebt, dafs diese drei Versuche zu sehr von den übrigen abweichen, als dafs sich ihre Differenzen durch blofse Versuchsfehler erklären liefsen, so kann ich dem nur beistimmen, mufs aber betonen, dafs von ihm die andere Möglichkeit, dafs vielleicht das Ausgangsmaterial nicht

[1] l. c. S. 477.

einwurfsfrei gewesen sein könnte, gar nicht in Betracht gezogen wurde.

Unter anderen Eigenschaften besitzt nun das Tellurdibromid nach Brauner auch folgende: 1. Sein Dampf ist schön dunkelviolett; 2. in konz. Weinsäure löst es sich zum Teil mit grünlichbrauner Farbe auf; 3. beim Verdünnen mit Wasser wird das Tellur zur Hälfte als feines Pulver abgeschieden, zur anderen Hälfte geht es ins Tetrabromid über.[1] Enthielten die zu den Versuchen 48, 50 und 52 angewandten Tetrabromide nun thatsächlich Dibromid, dann müssen sich diese Eigenschaften — soweit sie überhaupt beschrieben sind — auch in diesen Tetrabromiden finden lassen. Thatsächlich schreibt nun Brauner bei Versuch 50: „... Das Tetrabromid selbst wurde nicht sublimiert, da es sich hierbei unter Entwickelung von violetten Dämpfen sehr leicht zersetzt. Seine Lösung in Weinsäure war nicht rein gelb,[2] sondern grünlichbraun.“ Bei Versuch 52 heifst es: „Im Vakuum läfst es sich absolut nicht ohne Zersetzung sublimieren. In Weinsäure oder Zitronensäure wird es mit grünlichbrauner Farbe gelöst und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit etwas freies Tellur ab.“ Wurde nun das Bromid, welches beim letztgenannten Versuche (52) die höhere Zahl ergeben hatte, im Vakuum so lange sublimiert, bis es ein unzersetzt sublimierendes Produkt lieferte, dann führte es in bester Übereinstimmung mit den anderen Versuchen in Versuch 53 ohne weitere Destillation des Tellurs im Wasserstoffstrome — die Brauner für notwendig hält — zur Zahl 127.57, ein unzweideutiges Zeichen, dafs es nur an dieser Sublimation des fertigen Tetrabromids gefehlt hatte.

Endlich ist noch folgendes zu beachten: Brauner wandte zu seinen Fraktionierungsversuchen mit Ammoniak im Wasserstoffstrome destilliertes Tellur an. („Ich nahm mein reinstes im Wasserstoffstrome destilliertes Tellur...“). Sein Ausgangsprodukt besafs also, wie schon seine früheren Versuche mit dem sublimierten Tetrabromid und dem Dioxyd ergeben hatten, ein Atomgewicht von 127.6. Er glaubt nun diese mit dem periodischen Gesetze nicht vereinbare Zahl auf Grund der im Vorhergehenden beschriebenen Fraktionierungsversuche erklären zu können und schreibt:[3] „.... Aus dem

[1] $2TeBr_2 = Te + TeBr_4$.

[2] Die Lösung des reinen Tetrabromids ist gelb. Auch sein Dampf ist gelb.

[3] l. c. S. 502.

Verlaufe der Fraktionierung mit Ammoniak folgt, dafs dem Tellur mindestens zwei Körper beigemengt sind, da sich sonst an einem Ende der Reihe kleinere Zahlen hätten ergeben müssen.“ Folgende Überlegung wird jedoch zeigen, dafs die Fraktionierungsversuche dieses nicht beweisen. Sind dem Tellur fremde Elemente von höherem Atomgewichte beigemengt, dann mufs es selbst ein niedrigeres besitzen als 127.6 und zwar auf Grund des periodischen Gesetzes am wahrscheinlichsten 123—124. Wird nun ein Gemenge vom mittleren Atomgewicht 127.6 mit Erfolg fraktioniert, dann ist klar, dafs ein Teil der Fraktionen Atomgewichte über 127.6 und ein Teil Atomgewichte unter 127.6 geben mufs. Nun fand aber Brauner bei seiner Fraktionierung nur Zahlen, die gleich sind 127.6 oder wesentlich höher. Von den voneinander entfernt liegenden vier Fraktionen, die überhaupt untersucht wurden, ergab keine einzige eine niedrigere, obwohl gerade der Beweis für ein kleineres Atomgewicht des Tellurs darin liegen würde. Ich glaube darum, dafs die Annahme, die nicht sublimierten Tetrabromide hätten Dibromid enthalten, die Resultate bei der Fraktionierung mit Ammoniak besser erklären, als die Annahme fremder Elemente im Tellur, denn ist meine Vermutung richtig, dann konnte Brauner, wie es auch thatsächlich der Fall war, nur Zahlen finden, die entweder gleich 127.6 oder höher sind. Da somit sämtliche einwurfsfreie Tetrabromide in den verschiedenen Fraktionen (I, IV und IX) genau zur gleichen Zahl 127.6 führen, ergiebt sich, dafs diese Versuche nicht für die Anwesenheit fremder Elemente im Tellur, sondern vielmehr für seine Einheitlichkeit sprechen.

3. Die Zusammengesetztheit seines Tellurs folgert Brauner auch daraus, dafs die Analysen der Dibromide, welche auf verschiedene Weise dargestellt waren, verschiedenen Bromgehalt und damit auch verschiedene Atomgewichtszahlen ergaben, die sämtlich viel höher liegen als 127.6.

Versuch 54. Das Dibromid wurde im Kohlensäurestrome sublimiert. Gefundener Bromgehalt 55.14%.

Versuch 55. Das Dibromid wurde im Vakuum sublimiert. Gefundener Bromgehalt 54.85%.

Versuch 56. Das Dibromid wurde im Kohlensäurestrome sublimiert. Gefundener Bromgehalt 55.02%.

Versuch 57. Das Dibromid von anderer Darstellung im Kohlensäurestrome sublimiert. Gefundener Bromgehalt 54.658%.

Was zuächst die Eigenschaften des Dibromids betrifft, so schreibt Brauner über dasselbe: „Es ist ungemein hygroskopisch, so dafs jedes Stäubchen an der Luft schnell in schwarzes, festes Tellur, welches von einem gelben Tröpfchen der wässerigen Tetrabromidlösung umgeben ist, verwandelt wird.“ Beim ersten Versuche (54) heifst es nun nur: „Das Dibromid wurde . . . . . in einer beiderseits offenen Glasröhre im Kohlensäurestrome bei 210° subliminiert.“ Welche Vorsichtsmafsregeln — die sonst immer genau beschrieben sind — nun weiter ergriffen wurden, um diese so äufserst hygroskopische Substanz vor dem Abwägen vor Berührung mit der Luft zu schützen, ist leider nicht angegeben, obwohl eine geringe Wasseranziehung (eventuell gleichzeitig damit verbundener Bromverlust) die gefundenen Resultate ebensogut erklärt, wie die Gegenwart fremder Elemente. Brauner schreibt nun: „Der Bromgehalt des Telluridibromids, wie er sich aus den obigen mit grofser Vorsicht ausgeführten Analysen ergiebt: Br = 55.14; 54.85; 55.02 und 54.66%, bleibt hinter der auf Grund des Atomgewichtes Te = 127.64 berechneten Zahl Br = 56.62% bedeutend zurück, das aus der höchsten Prozentzahl 55.14 berechnete Atomgewicht beträgt Te = 130, das aus der kleinsten Te = 133.“ Betrachten wir die gefundenen Zahlen etwas näher, so differieren die höchste und niedrigste um volle 0.48%. Die höchste gefundene Prozentzahl 55.14 differiert aber von der für das Atomgewicht 127.64 berechneten Zahl 55.62 (infolge eines Druckfehlers steht 56.62%) ebenfalls um 0.48%, die aus den 4 Versuchen sich ergebenden Zahlen differieren also um ebensoviel untereinander, wie die höchste gefundene Prozentzahl von der berechneten. Ich glaube, dafs es hier am nächsten liegt, die gefundenen Abweichungen der Versuche sowohl untereinander als auch von der auf das Atomgewicht 127.6 berechneten Zahl auf die Hygroskopizität der Substanz zurückzuführen, um so mehr, da ähnlich wie vorher bei den nicht sublimierten Tetrabromiden, sämtliche Versuche übereinstimmend, mit der wahrscheinlichsten Fehlerquelle eine höhere Zahl ergeben als 127.6. Brauner zieht jedoch daraus den Schlufs, dafs das Tellur kein einfacher Körper sei und ist offenbar der Ansicht, dafs es ihm durch verschiedene Behandlungsweise der Dibromide in verschieden vollkommener Weise gelungen sei, die fremden Elemente zu entfernen. Jedenfalls hätten dann, um überhaupt einen Anhaltspunkt zur Beurteilung dafür zu geben, mit welcher Genauigkeit eine so bedenkliche Substanz vermittelst des angewandten Verfahrens analysiert werden kann, nach der gleichen

Methode immer je zwei Bestimmungen ausgeführt werden müssen, was in keinem einzigen Falle geschah.

4. Brauner macht darauf aufmerksam,[1] dafs der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd erhaltene Niederschlag (Gemenge von Tellur und Schwefel, da Tellursulfid sich sogleich zersetzt) beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff hartnäckig einige Prozente Schwefel zurückhält und schreibt dieses der Gegenwart von unter diesen Umständen beständige Sulfide bildenden, fremden Elementen zu. Doch scheint mir die bereits von Becker,[2] der diesen Fall zuerst untersuchte, gegebene Erklärung, dafs das Tellur diesen Schwefel nur mechanisch einschliefst, vollkommen ausreichend zu sein, da nach Art der Entstehung des Gemenges eine ungemein innige Mischung zu erwarten ist und verweise auf Brauner's eigenen Befund,[3] mit welcher Hartnäckigkeit gefälltes Tellur Schwefelsäure, Tellurdichlorid, namentlich aber Dibromid zurückhält.

5. Gelegentlich seiner Versuche zur Oxydation des Tellurs mit Königswasser bemerkt Brauner:[4] „Ich fand jedoch, dafs ..... das im Kolben hinterbleibende „Tellurdioxyd" beim Auflösen in Salzsäure einen geringen selbst beim Kochen darin unlöslichen Rückstand hinterläfst." Bei einer anderen Gelegenheit schreibt er:[5] „Die fein pulverisierte Masse (von Tellurdioxyd) wurde mit destillierter Salzsäure gekocht. Dabei geht das Tellurdioxyd leicht in Lösung, unter Zurücklassen einer geringen Menge eines unlöslichen, weifsen Pulvers. Das letztere geht beim Kochen mit viel überschüssiger Salzsäure in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten oder teilweisen Verdampfen der Säure wieder ab. Die von diesem Pulver — das wegen seiner geringen Menge keine eingehende Prüfung gestattete — getrennte Lösung . . . ." Brauner hatte sich dabei sein Dioxyd durch Lösen von Tellur in Königswasser und darauffolgendes wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure in Glasgefäfsen bereitet. Ich habe dazu nur zu bemerken, dafs sich mein aus Tellursäure nach dem Seite 21 angegebenen Verfahren unter ausschliefslicher Benutzung von Platingefäfsen bereitetes Tellurdioxyd sehr leicht und vollkommen klar auch in kalter Salzsäure löst.

[1] l. c. S. 501.
[2] *Lieb. Ann.* (1876) **180**, 260.
[3] l. c. S. 474 und 500.
[4] l. c. S. 464.
[5] l. c. S. 495.

Fasse ich darum die bisherigen Resultate nochmals in Kürze zusammen, dann sind sie folgende: Sämtliche vollkommen einwurfsfreie Bestimmungen des Atomgewichtes des Tellurs führen bei den verschiedensten Verbindungen desselben ($TeBr_4$; TeO_2; allen drei Tellursäuren) mit sehr guter Übereinstimmung zu einer Zahl von etwa 127.6, alle Bestimmungen, die eine niedrigere und alle, welche eine höhere Zahl liefern, sind nicht genügend einwurfsfrei, sei es bezüglich der angewandten Methoden, sei es bezüglich des Ausgangsmaterials und wir haben keinen greifbaren, auf solide Experimente gestützten Grund zu zweifeln, dafs das Tellur vom Atomgewichte 127.6 wirklich ein einheitliches Element sei.

Hypothese von Retgers.

Um das höhere Atomgewicht des Tellurs zu erklären ohne fremde Elemente zu Hilfe zu nehmen und ohne mit dem periodischen Gesetze in Konflikt zu geraten, stellte vor einiger Zeit Retgers eine andere Ansicht auf. Er suchte nämlich den Wahrscheinlichkeitsbeweis zu erbringen, dafs das Tellur ganz gut als Platinmetall betrachtet und somit hinter das Jod gestellt werden könne und fafste schliefslich folgende Punkte als für die Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe sprechend zusammen:[1]

1. Der auffallende Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und Kaliumsulfat.

2. Die Isomorphie (resp. Isodimorphie) zwischen Kaliumtellurat und Kaliumosmiat.

3. Der Mangel an Mischfähigkeit zwischen Schwefel und Tellur, während Schwefel und Selen sich leicht mischen.

4. Die Neigung zu zahlreichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Tellur, welche Neigung nicht vorkommt bei Schwefel und Selen.

5. Die Stellung des Tellurs (Atomgewicht = 128) im periodischen System.

ad 1. Da sich die Frage auf dem von Retgers benutzten mikroskopischen Wege überhaupt nicht mit Sicherheit entscheiden läfst, stellte ich Versuche in gröfserem Mafsstabe an. Lösungen von schwefel-, chrom-, molybdän- und wolframsaurem Kali wurden mit tellursaurem Kali versetzt und der langsamen Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen. In keinem Falle waren Mischkry-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 596.

stalle zu beobachten. Die Krystalle der ersteren enthielten kein Tellur und die Krystalle des tellursauren Kali waren frei von Schwefel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure. Doch sollen die Versuche bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt werden.

ad. 2. Die Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und -osmiat beweist nichts für eine Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe, denn auch die Kalisalze der Schwefel-, Selen-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure sind nach Retgers isomorph mit dem entsprechenden Salze des unter dem Osmium stehenden Eisens.

Übrigens könnte man mit den beiden ersten von Retgers angeführten Gründen geradesogut die Zugehörigkeit des Eisens zur Schwefelgruppe wahrscheinlich machen, denn es besteht

1. ein auffallender Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumferrat, -rutheniat und -osmiat.

2. Isomorphie zwischen Kaliumferrat und dem entprechenden Sulfat u. s. w.

Damit läfst sich also offenbar zu viel beweisen. Retgers bestreitet [1] die Ansicht Muthmanns, dafs wenn es gelänge, ein wasserfreies Kaliumtellurat darzustellen, dasselbe isomorph wäre mit Kaliumsulfat und behauptet, es wäre vielmehr isomorph mit wasserfreiem Osmiat. Mir erscheint es am natürlichsten auf Grund der Isomorphie des Kaliumferrats (aus Gruppe VIII) mit dem Sulfat (aus Gruppe VI) anzunehmen, dafs überhaupt alle wasserfreien Salze beider Gruppen des periodischen Systems eine einzige grofse isomorphe Reihe bilden würden. Doch will ich mich, da bereits eine experimentelle Untersuchung der Isomorphieverhältnisse des Tellurs im Gange ist, auf theoretische Erörterungen nicht einlassen.

ad 3. Retgers glaubt gefunden zu haben, dafs sich Tellur in Jodmethylen löse.[2] Da nach ihm nunmehr ein gemeinsames Lösungsmittel für Schwefel und Tellur vorhanden sein soll, stellte er Versuche zur Gewinnung von Mischkrystallen beider derart an, dafs er gleichzeitig Schwefel und Tellur in Jodmethylen löste. Es ergab sich dabei, dafs sich die Schwefelkrystalle in ihrer Farbe durchaus nicht ändern, dafs sie also sich frei von Tellur ausscheiden. Daraus zieht Retgers den Schlufs, dafs Schwefel sich mit Tellur nicht isomorph mische. Herr Professor Muthmann hat nun diese Angabe kontrolliert und mich beauftragt hier mitzuteilen, dafs sich

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 596 Anmerk.

[2] *Zeitschr. anorg. Chem.* (1893) **3**, 394; *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **11**, 335.

reines Tellur in reinem Jodmethylen nicht im geringsten löst. Da bekanntlich Jodmethylen sehr leicht freies Jod, welches jedoch im Jodmethylen gelöst bleibt, abscheidet, so ist es wahrscheinlich, dafs in den von Retgers untersuchten Fällen das Tellur als Jodtellur in Lösung ging. Wird nämlich jodhaltiges Jodmethylen angewendet, dann tritt thatsächlich die von Retgers angegebene Dunkelfärbung mit Tellur ein. Dampft man jedoch die Lösung zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand, so entwickeln sich daraus reichliche Joddämpfe. Eine nähere Besprechung dieser Verhältnisse sowie der Mischbarkeit von Schwefel, Selen und Tellur überhaupt, behält sich Herr Professor Muthmann für eine demnächst erscheinende Publikation vor.

ad 4. Bekanntlich zeigte Becker,[1] dafs sich Tellurdisulfid und -trisulfid sofort zersetzen, da sich den beim Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlägen fast sämtlicher Schwefel mit Schwefelkohlenstoff entziehen läfst. Sehr schön läfst sich nach meinem Befunde die aufserordentliche Unbeständigkeit des Tellursulfids erkennen, wenn man eine Lösung von sulfotellurigsaurem Salze mit Salzsäure versetzt. Es entsteht ein hellroter, flockiger Niederschlag, der aber momentan dunkelt und braunschwarz und schliefslich (sofort beim Erhitzen) schwarz wird. Auch die Sulfosalze sind wenig beständig, namentlich das sulfotellurigsaure Ammoniak. Über Schwefelsäure zersetzt es sich vollständig. Versucht man die Lösung desselben von ausgeschiedenem Tellur abzufiltrieren, so scheidet sich bei Berührung mit der Luft sofort wieder solches ab. Endlich scheint es, dafs die Tellursäure auch in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff reduziert wird, so dafs die auf diese Weise dargestellt angegebenen Sulfotellurate wahrscheinlich Sulfotellurite sind. Jedenfalls steht soviel fest, dafs von einer „Neigung“ des Tellurs zu zahlreichen Schwefelverbindungen nicht gesprochen werden kann. Die Sulfosalze aber, die das Tellur thatsächlich bildet, sind nicht beständiger als andere Verbindungen nahe verwandter Elemente, wie z. B. die Verbindungen der Halogene untereinander.

ad 5. Dafs das Tellur wirklich ein höheres Atomgewicht besitze als das Jod, scheint mir allerdings nicht mehr zweifelhaft.

Um nun gleich ein Bild zu geben, wie das Tellur in seine neue Stelle pafst, bringt Retgers folgende Tabelle:[2]

---

[1] Becker, *Lieb. Ann.* (1876) **180**, 260. Vergl. Brauner, *l. c.* S. 501

[2] *Zeitschr. phys. Chemie* (1891) **8**, 73.

VI.	VII.	VIII.		
O 16	Fl 19			
S 32	Cl 35.5			
Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 58	Ni 58
Se 79	Br 80			
Mo 96	—	Ru 104	Rh 104	Pd 106
—	J 126.5	Te 128	—	—
—	—			
W 184	—	Os 195	Jr 193	Pt 195
—	—			
Ur 240	—			

Offenbar um die gleichmäfsige Gestaltung der Gruppe VIII des periodischen Systems zu wahren, hat Retgers einfach unter Rh und Pd einen Strich gesetzt zum Zeichen, dafs hier noch Elemente fehlen. Aufserdem mufs dann natürlich auch noch das erste Homologe des Selens ausstehen. Nach meiner Ansicht sollte man dann schliefslich auch hinter Brom und überhaupt hinter allen grofsen Perioden je drei solcher Platinmetalle erwarten, wie sie bis jetzt nur in der Mitte derselben bekannt sind. Wenn darum trotzdem Retgers es als etwas voreilig betrachtet, dafs Brauner auf Grund des abnormen Atomgewichtes zwei neue Elemente im Tellur vermutet, so mufs ich hervorheben, dafs nach seiner Hypothese deren mindestens drei zu erwarten wären.[1]

Es ergiebt sich somit, dafs wir abgesehen vom Atomgewichte durchaus keinen positiven Anhaltspunkt besitzen, das Tellur aus der Schwefelgruppe zu entfernen. Das Tellur ist ein wahres Metalloid im chemischen Sinne und hat nichts gemeinsam mit den Schwermetallen der Platingruppe. Dafür sprechen unbedingt der Tellurwasserstoff und die Tellurmetalle. Als ein typisches Zeichen der nicht metallischen Natur eines Elementes gilt mit Recht seine Fähigkeit, eine flüchtige Wasserstoffverbindung zu bilden. Mit zunehmendem Atomgewichte, also mit zunehmendem metallischen Charakter, wird diese Verbindung unbeständiger, und diesen Übergang zeigen auch so schön H_2S, H_2Se und H_2Te, die sogar durch ihren typischen, häfslichen Geruch unverkennbar ihre Zusammengehörigkeit bekunden.

[1] Als vorliegende Untersuchung bereits druckfertig zusammengestellt war, erschien eine Abhandlung von Retgers (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] **16**, 651), in welcher nunmehr das Tellur wieder vor das Jod gestellt wird. Da experimentelle Belege hierfür nicht vorgebracht werden, brauche ich nicht weiter darauf einzugehen.

Die grofse Verwandtschaft der Schwefelgruppe zu den Schwermetallen tritt auch beim Tellur auf das Entschiedenste hervor, und gerade sie ermöglichte es mir, das Dioxyd bei Gegenwart von Silber im Wasserstoffstrome bei Glühhitze zu reduzieren, obwohl das Tellur schon unter 300° zu verdampfen beginnt. Auch bezüglich seiner Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, bezüglich seines Atomvolumens reiht es sich unbedingt der Schwefelgruppe an und entfernt sich dadurch ebensoweit von den Platinmetallen. Wenn das Tellur als Element metallisch ist, so besitzt dafür auch das Selen eine metallische Modifikation und wenn ein basisches Tellursulfat existiert, so giebt es auch ein basisches Antimonsulfat, die beide als bester Beweis für ihre Unbeständigkeit schon durch Wasser zersetzt werden. Die wenigen metallischen Eigenschaften, die das Tellur besitzt, erklären sich vollkommen ausreichend durch sein höheres Atomgewicht und obwohl es in vielen Beziehungen von Schwefel und Selen abweicht, so zeigt sich doch ihre Zusammengehörigkeit gerade in den einfachsten und am meisten charakteristischen Verbindungen.

Wie bereits erwähnt, beschäftigte ich mich anfangs mit der Untersuchung der tellursauren Salze. Da mich jedoch bald die Atomgewichtsbestimmung vollständig in Anspruch nahm, mufste ich dieselbe für einige Zeit beiseite legen. Das tellursaure Kalium $K_2TeO_4 + 5H_2O$ erhielt ich bereits in sehr schönen, monoklinen Krystallen, die von Herrn Professor Muthmann gemessen wurden. Auch das sulfotellurigsaure Kalium K_2TeS_3 gestattet nähere krystallographische Untersuchung.

Ich bitte, mir die Bearbeitung des Tellurs nach den in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Methoden noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Vorliegende Untersuchung wurde im Laboratorium des mineralogischen Instituts der Universität zu München ausgeführt. Ich benütze diese Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Groth, für die grofse Fürsorge während meiner ganzen Studienzeit an hiesiger Universität, sowie für die besonderen Vergünstigungen, welche mir behufs einwurfsfreier Durchführung der Atomgewichtsbestimmung gewährt wurden, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Zu grofsem Danke bin ich auch verpflichtet Herrn Prof. Dr. W. Muthmann, auf dessen Veranlassung diese Untersuchung unternommen wurde, für die Ratschläge, die er mir gütigst erteilte.

Zur besonderen Ehre gereicht es mir, zu erklären, dafs lediglich sehr reiche Stipendienunterstützungen von seiten der hohen philosophischen Fakultät der hiesigen Universität es mir ermöglichten, eingehendere chemische Studien überhaupt, sowie speziell auch diese Untersuchung auszuführen, und es sei mir gestattet, der hohen Fakultät auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank abzustatten.